

10662 H72

11.14.03

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011287583 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1997-265488/ 199724

XRAM Acc No: C97-085596

XRXP Acc No: N97-219792

**Thin film of piezoelectric body element for ink jet recording head - comprising thin film of lead, zirconium and titanium-containing three component-based piezoelectric body formed on primer electrode on substrate**

Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9092897	A	19970404	JP 95250863	A	19950928	199724 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95250863 A 19950928

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9092897	A	7	H01L-041/09	

Abstract (Basic): JP 9092897 A

A primer electrode is formed on a substrate. A thin film of a three component-based piezoelectric body is formed on the primer electrode. The thin film of the three component-based piezoelectric body uses PbZrO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> as its basic constituents. A piezoelectric body material of Pb(A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> is added to the basic constituents. x and y = molecular ratio; and x+y = 1. At least one of A or B has different concentration in the depth direction from the outermost surface of the thin film to the surface of the primer substrate. At least one A or B exerts the maximum value in its concentration at the interface between the thin film and the primer substrate.

Also claimed is the production of the piezoelectric body element thin film by: (a) forming a thin film layer consisting of A or B on the surface of the primer electrode; (b) forming a thin film of a composite compound consisting of PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> and Pb(A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> on the surface of the primer electrode; and (c) sintering both thin films. Further claimed is an ink jet recording head using the thin film of the piezoelectric body element.

**ADVANTAGE** - The thin film of the piezoelectric body exerts perovskite crystallinity with a ferroelectric substance phase. It has uniform orientation and sufficient reliability or durability. The primer electrode has good adhesion to the thin film of the piezoelectric body. The ink jet recording head enables high precision printing.

Dwg.1/2

Title Terms: THIN; FILM; PIEZOELECTRIC; BODY; ELEMENT; INK; JET; RECORD; HEAD; COMPRISE; THIN; FILM; LEAD; ZIRCONIUM; TITANIUM; CONTAIN; THREE; COMPONENT; BASED; PIEZOELECTRIC; BODY; FORMING; PRIME; ELECTRODE; SUBSTRATE

Index Terms/Additional Words: ZIRCONATE; TITANATE

Derwent Class: L03; P75; T04; U14; V06

International Patent Class (Main): H01L-041/09

International Patent Class (Additional): B41J-002/045; B41J-002/055; B41J-002/16; C30B-029/22; H01L-041/187; H01L-041/24

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-D04D; L03-D04G; L04-E10

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G04B; U14-G; U14-H01B; V06-L01A; V06-L02;

V06-M06D; V06-M11

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-92897

(43)公開日 平成9年(1997)4月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	国別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 41/09			H 01 L 41/08	C
B 41 J 2/16			C 30 B 29/22	Z
2/045			B 41 J 3/04	103H
2/055				103A
C 30 B 29/22			H 01 L 41/18	101D
				審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全7頁) 最終頁に続く

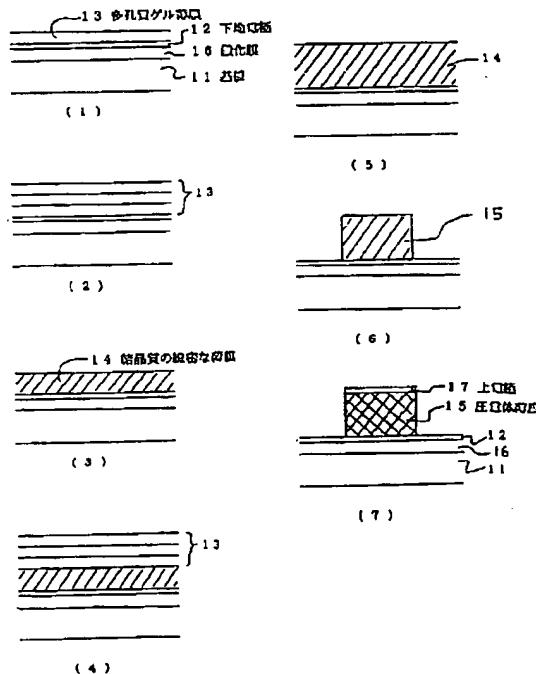
(21)出願番号	特願平7-250863	(71)出願人 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22)出願日	平成7年(1995)9月28日	(72)発明者 角 浩二 長野県飯田市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 (74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 壓電体薄膜素子及びその製造方法、及び圧電体薄膜素子を用いたインクジェット記録ヘッド

(57)【要約】

【課題】 下地電極と圧電体薄膜との密着性が充分に得られ、信頼性が得られる高精細な印字を可能とするインクジェット記録ヘッドを提供する。

【解決手段】 組成が、 $PbZrO_3 / PbTiO_3 / Pb(A_xB_y)O_3$ 、( $x+y=1$ ) である圧電体薄膜と下地電極との界面で、A、Bの内少なくとも1種の濃度が、極大値を示すことを特徴とする。圧電体薄膜素子の製造方法は、下地電極表面にA、Bの内少なくとも1種の元素の薄膜層を、膜厚を5nmから30nmの範囲内の任意に形成した後、圧電体材料の複合化合物を薄膜形成し、後に焼結することにより、圧電体薄膜素子を得ることを特徴とする。Aは、Sb、Y、Mg、Co、Cd、Mn、Ni、Fe、Crの内何れか、Bは、Nb、W、Te、Sb、Ta、Ndの内何れかを表す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に下地電極が形成され、該下地電極上には $PbZrO_3$ と、 $PbTiO_3$ とを基本組成とし、更に一般式 $Pb(A_xB_y)O_3$ 、(x、y、はモル比を表し、 $x+y=1$ )で表される圧電体材料を、第3成分として添加してなる3成分系圧電体薄膜が形成された圧電体薄膜素子において、

前記圧電体薄膜の最表面から前記下地電極の表面に至る深さ方向で、前記A、Bの内少なくとも1種の濃度が異なり、前記圧電体薄膜と前記下地電極との界面にて、前記A、Bの内少なくとも1種の濃度が、極大値を示すことを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項2】 前記一般式 $Pb(A_xB_y)O_3$ が、

① $Pb(A_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、AはMg、Co、Zn、Cd、Mn、Niの何れかの元素

② $Pb(A_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、AはSb、Yの何れかの元素

③ $Pb(A_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、AはMg、Co、Cdの何れかの元素

④ $Pb(A_{1/2}Te_{1/2})O_3$ 、AはMn、Ni、Mgの何れかの元素

⑤ $Pb(A_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 、AはMn、Niの何れかの元素

⑥ $Pb(Fe_{1/2}B_{1/2})O_3$ 、BはNd、Taの何れかの元素

⑦ $Pb(Cr_{1/2}B_{1/2})O_3$ 、BはNd、Taの何れかの元素

の内の何れかであることを特徴とする請求項3または4記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項3】 基板上に下地電極が形成され、該下地電極上には $PbZrO_3$ と、 $PbTiO_3$ とを基本組成とし、更に一般式 $Pb(A_xB_y)O_3$ 、(x、y、はモル比を表し、 $x+y=1$ )で表される圧電体材料を、第3成分として添加してなる3成分系圧電体薄膜が形成された圧電体薄膜素子の製造方法において、

前記下地電極表面に、圧電体薄膜の第3成分である前記A、Bの内少なくとも1種の元素の薄膜層を形成した後、 $PbZrO_3$ と、 $PbTiO_3$ とを基本組成とし、更に一般式 $Pb(A_xB_y)O_3$ 、で表される圧電体材料の複合化合物を薄膜形成し、後に焼結することにより、圧電体薄膜素子を得ることを特徴とする圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項4】 下地電極上に形成される、前記第3成分のA、Bの内少なくとも1種の元素の薄膜層の厚みは、5nmから30nmの範囲内であることを特徴とする請求項3記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項5】 前記一般式 $Pb(A_xB_y)O_3$ が、

① $Pb(A_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、AはMg、Co、Zn、Cd、Mn、Niの何れかの元素

② $Pb(A_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、AはSb、Yの何れか

の元素

③ $Pb(A_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、AはMg、Co、Cdの何れかの元素

④ $Pb(A_{1/2}Te_{1/2})O_3$ 、AはMn、Ni、Mgの何れかの元素

⑤ $Pb(A_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 、AはMn、Niの何れかの元素

⑥ $Pb(Fe_{1/2}B_{1/2})O_3$ 、BはNd、Taの何れかの元素

⑦ $Pb(Cr_{1/2}B_{1/2})O_3$ 、BはNd、Taの何れかの元素

の内の何れかであることを特徴とする請求項3または4記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項6】  $PbZrO_3$ と、 $PbTiO_3$ とを基本組成とし、更に一般式 $Pb(A_xB_y)O_3$ 、(x、y、はモル比を表し、 $x+y=1$ )で表される圧電体材料を、第3成分として添加してなる3成分系圧電体薄膜が形成された圧電体薄膜素子において、

前記圧電体薄膜の最表面から前記下地電極の表面に至る深さ方向で、前記A、Bの内少なくとも1種の濃度が異なり、前記圧電体薄膜と前記下地電極との界面にて、前記A、Bの内少なくとも1種の濃度が極大値を示すことを特徴とする、圧電体薄膜素子を用いたインクジェット記録ヘッド。

【請求項7】 前記一般式 $Pb(A_xB_y)O_3$ が、  
① $Pb(A_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、AはMg、Co、Zn、Cd、Mn、Niの何れかの元素

② $Pb(A_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、AはSb、Yの何れかの元素

③ $Pb(A_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、AはMg、Co、Cdの何れかの元素

④ $Pb(A_{1/2}Te_{1/2})O_3$ 、AはMn、Ni、Mgの何れかの元素

⑤ $Pb(A_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 、AはMn、Niの何れかの元素

⑥ $Pb(Fe_{1/2}B_{1/2})O_3$ 、BはNd、Taの何れかの元素

⑦ $Pb(Cr_{1/2}B_{1/2})O_3$ 、BはNd、Taの何れかの元素

の内の何れかであることを特徴とする、請求項6記載の圧電体薄膜素子を用いたインクジェット記録ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録装置等にアクチュエーターとして用いられる圧電体薄膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 ベロブスカイト型構造を有する圧電体材料は、優れた強誘電性、圧電性、焦電性、電気光学特性を示し、これを用いた種々の圧電体薄膜素子が検討さ

れている。一例を上げると、半導体分野においては、例えば不揮発性メモリであり、プリンターを始めとする画像形成の分野においては、例えばインクジェット記録ヘッドに用いられるアクチュエーターである。

【0003】これらの圧電体薄膜素子は、シリコン単結晶、表面に酸化膜を形成したシリコン単結晶、サファイア、酸化マグネシウム等を基板材料とし、基板材料の上には白金或いはパラジウムを下地電極として形成し、この下地電極上に圧電体薄膜を形成して構成される。圧電体材料の特性を高性能化する為には、圧電体薄膜は単結晶薄膜、或いは配向膜であることが望ましい。圧電体薄膜の結晶性は主として、基板材料、圧電体薄膜の化学組成、結晶化させる為の焼結時の温度、により制御出来る。最も理想的な結晶構造は、強誘電体相であるペロブスカイト型を示し、且つ配向が均一であることである。

また、圧電体薄膜素子の信頼性の観点から見ると、基板と下地電極、下地電極と圧電体薄膜との各々の密着性の確保が、重要な課題となる。

【0004】前記圧電体薄膜内に於いて、強誘電体相であるペロブスカイト型の結晶構造を得る為に、下地電極を白金を主体とし、Ti、Zr、Ta、W、Mo、及びNbの内少なくとも一種を含有させることで構成する手段が提案されている（特開平4-181766号公報）。また、下地電極の形成方法において、下地電極を基板上に形成する際に、酸素或いは酸素原子を同時照射しながら、白金及びパラジウムのうち少なくとも1種の元素を含む下地電極材料を基板上に蒸着させる手段、或いは白金及びパラジウムのうち少なくとも1種の元素を含む下地電極材料を基板上に蒸着した後、酸素イオン、或いは酸素原子を照射、注入する手段とが提案されている（特開平6-65715号公報）。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術の手段によれば、下地電極上に結晶性、配向性の優れたペロブスカイト型の圧電体薄膜を形成出来、且つ基板と下地電極との密着性が良好であるという利点を得ることが出来る。しかしながら、圧電体薄膜素子の充分な信頼性を得る為には、更に下地電極と圧電体薄膜との密着性をも確保することが必要不可欠となる。特に本発明による、圧電体薄膜素子を用いたインクジェット記録ヘッドにおいては、圧電体薄膜素子は電荷印加時に大きな変位を示し、また圧電体薄膜素子は振動子としての役割を担う為、常に繰り返し応力の影響を被ることとなる。従って、圧電体薄膜素子の信頼性、耐久性を確保するためには基板と下地電極との密着性を得ると共に、下地電極と下地電極上に形成される圧電体薄膜との密着性も重要な課題となる。前述の従来技術では、この下地電極と圧電体薄膜との密着性に課題を有し、為に充分な信頼性、或いは耐久性を有する圧電体薄膜素子を得ることは困難である。

【0006】前述従来技術2件の外に、下地電極上に良好な結晶性の圧電体薄膜を得る手段として、下地電極である白金上に、膜厚2nm相当のチタンを堆積させ、Ti/Pt/SiO<sub>2</sub>/Si構造電極を形成する方法が提案されている（日本Texas Instruments 於 第42回応用物理学関係連合講演会）。しかしながらこの方法でも、下地電極と圧電体薄膜との密着性を充分に得ることは困難である。何故なら、前述のチタンの堆積量が2nmの場合は、白金上のチタンは、各々孤立した微小な島を形成し、即ち堆積量としてはチタンが少量の為に白金電極と圧電体薄膜との密着性を向上させるには至らない。

【0007】本発明は、このような課題点を解決するものであって、その目的とするところは、圧電体薄膜素子としてその機能を充分に発揮させる為に、下地電極上に形成される圧電体薄膜において、ペロブスカイトの結晶性を示し、配向が均一である圧電体薄膜を得ること。充分な信頼性、或いは耐久性を有する圧電体薄膜素子を製造する為に、下地電極と圧電体薄膜との密着性を得ること。このように製造した圧電体薄膜素子を用い、高精細な印字を可能とするインクジェット記録ヘッドを提供すること、である。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電体薄膜素子は、基板上に下地電極が形成され、下地電極上にはPbZrO<sub>3</sub>と、PbTiO<sub>3</sub>とを基本組成とし、更に一般式Pb<sub>(AxB)y</sub>O<sub>3</sub>、(x、y、はモル比を表し、x+y=1)で表される圧電体材料を、第3成分として添加してなる3成分系圧電体薄膜が形成された圧電体薄膜素子において、圧電体薄膜の最表面から下地電極の表面に至る深さ方向で、A、Bの内少なくとも1種の濃度が異なり、圧電体薄膜と下地電極との界面にて、A、Bの内少なくとも1種の濃度が極大値を示すことを特徴とする。ここで一般式中Aの元素は、Sb、Y、Mg、Co、Cd、Mn、Ni、Fe、Crの内何れか、一般式中Bの元素は、Nb、W、Te、Sb、Taの内何れかを表す。

【0009】また、本発明の圧電体薄膜素子の製造方法は、下地電極表面に、圧電体薄膜の第3成分である前記A、Bの内少なくとも1種の元素の薄膜層を、膜厚を1nmから30nmの範囲内の任意に形成した後、PbZrO<sub>3</sub>と、PbTiO<sub>3</sub>とを基本組成とし、更に一般式Pb<sub>(AxB)y</sub>O<sub>3</sub>、で表される圧電体材料の複合化合物を薄膜形成し、後に焼結することにより、圧電体薄膜素子を得ることを特徴とする。

【0010】更に本発明のインクジェット記録ヘッドは、PbZrO<sub>3</sub>と、PbTiO<sub>3</sub>とを基本組成とし、更に一般式Pb<sub>(AxB)y</sub>O<sub>3</sub>、(x、y、はモル比を表し、x+y=1)で表される圧電体材料を、第3成分として添加してなる3成分系圧電体薄膜が形成された

圧電体薄膜素子において、圧電体薄膜の最表面から下地電極の表面に至る深さ方向で、A、Bの内少なくとも1種の濃度が異なり、圧電体薄膜と下地電極との界面にて、A、Bの内少なくとも1種の濃度が極大値を示す圧電体薄膜素子を用いたことを特徴とする。

## 【0011】

【作用】本発明は、基板上に下地電極が形成され、下地電極上には $PbZrO_3$ と、 $PbTiO_3$ とを基本組成とし、更に一般式 $Pb(AxBy)O_3$ 、(x、y、はモル比を表し、 $x+y=1$ )で表される圧電体材料を、第3成分として添加してなる3成分系圧電体薄膜が形成された圧電体薄膜素子において、下地電極表面に、圧電体薄膜の第3成分である前記A、Bの内少なくとも1種の元素の薄膜層を、その厚みを5nmから30nmの範囲内で形成した後、 $PbZrO_3/PbTiO_3/Pb(AxBy)O_3$ で表される圧電体材料の複合化合物を薄膜形成し、後に焼結することにより圧電体薄膜素子を得るので、下地電極上に形成された薄膜の構成元素即ち第3成分の元素A、B、或いはAとBの複合物がシードレイヤー(Seed Layer)となり、圧電体の結晶成長における核生成サイトの役割を果たすものと考えられる。この結果、圧電体薄膜は強誘電体相であるペロブスカイト型の結晶性を示すと共に、均一な配向性をも示すものと考えられる。

【0012】また、本発明の圧電体薄膜素子は前述の元素A、B、或いはAとBの複合物の薄膜からなるシードレイヤーを形成し、且つ圧電体薄膜を焼結することで元素A、B、或いはAとBの複合物の圧電体薄膜内での拡散が生じ、圧電体薄膜表面から下地電極表面に至る深さ方向で、前記A、Bの内少なくとも1種の濃度が不均一になる。即ち、下地電極と圧電体薄膜の境界領域においては元素A、Bの内少なくとも1種の濃度が高く、圧電体薄膜の表面付近に至るに従い、元素A、Bの内少なくとも1種の濃度は次第に低くなる。結果下地電極と圧電体薄膜間において組成の極端な不連続を回避することで、下地電極と下地電極の上に形成される圧電体薄膜との密着性を確保出来るものと考えられる。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

(実施例1) 本発明の実施例を図面と共に説明する。図1に本発明にかかる基板上に下地電極を形成し、下地電極上には圧電体薄膜を形成した圧電体薄膜素子の略断面図、及び圧電体薄膜素子の製造工程を示す。

【0014】基板11にはSi単結晶基板を採用した。Si基板11を拡散炉にて1150°Cのウェット酸化により、Si基板11の表面上に厚さ1000nmの $SiO_2$ である酸化膜16を形成した。 $SiO_2$ 酸化膜16上にはチタンの薄膜をスパッタ法により、チタンの厚みが40nmになるよう形成した。この後、再び熱拡散炉にて前記チタン薄膜を酸化させ $TiO_2$ の膜を得た。T

$iO_2$ 上には、同じくスパッタ法により、厚みが10nmのチタン層、厚みが800nmの白金層の積層を形成した。即ち酸化膜16上の電極構造が、 $Pt/Ti/TiO_2/(SiO_2)$ である下地電極12を形成した。このような電極構成にしたのは、基板11と下地電極12との密着性を確保する為である。更に、下地電極12の上にはニオブの薄膜を、同じくスパッタ法により、その厚みが5nmになるよう形成した(図示しない)。

【0015】下地電極12上に形成する圧電体薄膜15の組成は、請求項にある元素Aにマグネシウムを、元素Bにはニオブを採用し、 $PbZrO_3/PbTiO_3/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ とした。この圧電体薄膜15は、以下に述べるゾルゲル法により形成した。

【0016】先ずゾルを以下の要領にて作成した。酢酸鉛0.105モル、ジルコニウムアセチルアセトナート0.045モル、酢酸マグネシウム0.005モルを30mlの酢酸中ににおいて、100°Cに加熱して溶解させた。溶解後室温にまで冷却し、チタンテトライソプロポキシド0.040モル、ペンタエトキシオブ0.010モルをエチルセロソルブ50mlに溶解させて添加した。更にアセチルアセトンを30ml添加して安定化させた後、ポリエチレングリコール#400(関東化学社製試薬 平均分子量380~420)をゾル中の金属酸化物に対し30重量%添加し、よく攪拌して均質なゾルを作成した。

【0017】前述の、下地電極12上に設けたニオブの薄膜層上に、前記ゾルをスピンドルコートで塗布し、400°Cで仮焼成した。クラックを生じることなく、膜厚が300nmである非晶質の多孔質ゲル薄膜13を形成した。以上、図1の(1)。更にゾルの塗布と、400°Cの仮焼成を2度繰り返し、厚みが900nmである多孔質ゲル薄膜13を形成した。以上、図1の(2)。次にRTA(Rapid Thermal Annealing)を用いて、プレアニールを施した。即ち、酸素雰囲気中にて、5秒間で650°Cに加熱し、1分間この温度を保持する条件にてプレアニールを行った。この工程を経て多孔質ゲル薄膜13を、厚みが600nmである結晶質の緻密な薄膜14とした。以上、図1の(3)。

【0018】再び該ゾルをスピンドルコートで塗布して400°Cにて仮焼成する工程を3度繰り返し、厚みが900nmである非晶質の多孔質ゲル薄膜13を積層した。以上、図1の(4)。次にRTAを用いて、前述のプレアニール条件と同一の条件にてアニールした。この工程を経た多孔質ゲル薄膜13は、最終厚みが1200nmの結晶質の緻密な薄膜14となった。以上、図1の(5)。

【0019】次に、結晶質の緻密な薄膜14をフォトレジストを介してホウフッ酸でエッチングし、レジストを剥離した後、RTAを用いて最終アニールを施した。最終アニールの条件は、酸素雰囲気中にて900°Cに急速

加熱し、その後1分間この温度を保持するものである。このエッティング、最終アニールの工程を経て、1200 nm厚と厚みの変わらない圧電体薄膜15が得られた。以上、図1の(6)。

【0020】図1の(7)に示すように、圧電体薄膜15上に、白金で構成する上電極17をスパッタ法で形成し、圧電体薄膜素子の製造を終了した。以上述べた製造工程を経て得られた圧電体薄膜素子を分極し、その物性を測定したところ、比誘電率は2000、圧電歪定数は150 pC/Nと優れた特性を示した。また、エックス線回折にて圧電体薄膜の結晶性を調査したところ、強誘電体相を示すペロブスカイト型結晶の鋭く強いピークが検出され、結晶の配向も均一であることが判明した。

【0021】下地電極12上に形成した、シードレイヤーとしてのニオブの役割を調査する為に、前述の製造工程、図1の(1)における多孔質ゲル薄膜13を、50°Cにて焼成して、その断面をSEM(走査型電子顕微鏡)にて観察した。下地電極12を構成する白金と焼成した薄膜との境界域において、微小な結晶化領域が観察された。一方、薄膜全体としては、焼成時の温度が低い為に結晶化は進行していない。即ち、下地電極12上に形成したニオブの薄膜が、前述のプレアニール、最終アニール時における結晶化の核生成サイトとして、その役割を担っているものと考えられる。

【0022】次に、前述の製造工程、図1の(6)において、圧電体薄膜15の深さ方向の元素の状態別濃度分布を、XPS(エックス線光電子分光法)と希ガスのイオンビームを照射して表面を除くに削っていくスパッタエッティングと併用することで調査した。その結果、圧電体薄膜15の最表面においては、前述のゾルから得られる元素比と変わらない元素比が得られた。即ち、(Pb : Zr : Ti : Mg : Nb) = (1.00 : 0.45 : 0.40 : 0.05 : 0.10)である。圧電体薄膜15の表面から下地電極12に向かうに従い、先のニオブのモル比は高くなる。圧電体薄膜15の表面から深さ1100 nm迄は除くではあったが、深さ1100 nmを越えるあたりからニオブのモル濃度勾配は急に立ち上がった。このことは、組成が、 $PbZrO_3 / PbTiO_3 / Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ である圧電体薄膜15において、圧電体薄膜15の表面から下地電極12の表面に至る深さ方向で、第3成分として添加されたニオブの濃度が異なり、圧電体薄膜と下地電極との界面にて極大値を示すことを表す。

【0023】図2は、この製造方法で作成した圧電体薄膜素子を用いた本発明のインクジェット記録ヘッドを、模式的に示す断面図である。シリコンウエハー21表面には、振動板となる、 $SiO_2$ の酸化膜22を熱拡散炉にて形成し、前述の方法で下地電極23と圧電体薄膜24とを形成した。圧電体薄膜をフォトエッティングにより幅0.2 mm、長さ4 mmにバターンニングし、シリコ

ンウエハーに異方性エッティングにより幅0.3 mmの溝を形成した。白金の上電極25を形成した後、ノズル28を有するガラス製の第2基板26と接合し、インク流路27を形成した。基板ごと切断してインクジェット記録ヘッドを組み立て、インクを吐出させたところ、充分な吐出力が得られた。このインクジェット記録ヘッドを、インクジェット記録装置に組み込んで印字させると、良好な印字品質が得られた。フォトエッティングを用いる為高精細化が可能で、1枚の基板から多数の素子が得られる為、低コスト化も可能である。

【0024】このインクジェットヘッドのアクチュエーターとしての機能を果たす圧電体薄膜素子の信頼性を調査する為、連続印字耐久試験を試みた。この連続印字耐久試験において、圧電体薄膜素子が満足すべき条件は、振動回数が40億回を越えても(平均製品寿命5年に相当)その特性を失わないことである。具体的には、比誘電率、圧電歪定数に変化の無いこと、同時に基板であるシリコンウエハーと下地電極、下地電極と圧電体薄膜、各々の密着性が維持され、従って圧電体薄膜素子としての特性を損ねないことである。本発明のインクジェット記録ヘッドは、この連続印字耐久試験においてインクの吐出特性の変化を生じることなく、従って印字品質も高品位の状態を維持出来た。

【0025】更に、インクジェット記録ヘッドのアクチュエーターとしての機能を果たす圧電体薄膜素子の信頼性を調査する為、高温域が60°C、低温域が-20°Cの環境を行き来する熱衝撃試験を10サイクル試みた。これは、インクジェット記録装置が輸送環境下で満足すべき必要条件に外ならない。この熱衝撃試験を行った後、前述と同じ如く、圧電体薄膜の比誘電率と圧電歪定数とを検査した。その結果、比誘電率と圧電歪定数ともにその特性に変化はなく、基板であるシリコンウエハーと下地電極、下地電極と圧電体薄膜、各々の密着性が維持確保されていることを確認した。即ち、本発明の圧電体薄膜素子は、基板、下地電極、圧電体薄膜各々の線膨張係数の差異によって生じるストレスに対して、充分な耐性を有することが判明した。

【0026】(実施例2)実施例1における、下地電極12上に形成するニオブによるシードレイヤー層の厚みを、10 nm、15 nm、20 nm、25 nm、30 nm、35 nm、40 nmと段階的に形成し、各々の圧電体薄膜素子の特性を調査した。但し、基板11の材質、下地電極12の電極構成、ゾルの化学組成、圧電体薄膜15の厚み、上電極17の材質、及び圧電体薄膜素子の製造工程は総て実施例1と同一とした。

【0027】圧電体薄膜15の比誘電率及び圧電歪定数は、ニオブによるシードレイヤーの厚みが30 nmを越えると、共に低下することが判明した。また、下地電極12と圧電体薄膜15との密着性は、ニオブによるシードレイヤーの厚みが30 nm迄の何れの厚みにおいても

良好であり、実施例1に述べた連続印字耐久試験及び熱衝撃試験において良好な結果を得ることが出来た。

【0028】下地電極12と圧電体薄膜15との界面における核生成サイトの発生は、実施例1と同じく500°Cの焼成後のSEM観察により観測され、最終アニールの後には圧電体薄膜15全体において均一に配向した結晶化がエックス線回折により確認され、且つ強誘電体相を示すペロブスカイト型結晶であった。圧電体薄膜15内におけるニオブの濃度分布は実施例1とほぼ同様であるが、濃度勾配が急峻となる深さは1100nmから900nmの範囲内であった。

【0029】(実施例3) 圧電体薄膜を形成する化学組成が、 $PbZrO_3 / PbTiO_3 / Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ となる材料を選択した。ゾル組成は、実施例1における酢酸マグネシウムの代替として酢酸ニッケルを採用した。そのモル量は実施例1と同様0.005モルとし、その他の組成及びモル構成は、実施例1と同一とした。下地電極12上に形成するシードレイヤーには、ニッケルを採用し、その厚みを5nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nmと段階的に形成し、各々のシードレイヤーの厚みに対する圧電体薄膜素子を各々製造した。但し、基板11の材質、下地電極12の電極構成、圧電体薄膜15の厚み、上電極17の材質、及び圧電体薄膜素子の製造工程は全て実施例1と同一とした。

【0030】この条件下で作成した、圧電体薄膜素子の比誘電率、圧電歪定数を調査したところ、その比誘電率は2000、圧電歪定数は170pC/Nと良好な結果を得た。下地電極12と圧電体薄膜15との密着性に関する信頼性は、前述したところの、インクジェット記録装置を用いた連続印字耐久試験及び熱衝撃試験にて調査した。その結果、印字品質は変化なく、従って本発明の圧電体薄膜素子は、信頼性を充分に備えていることが確認された。

【0031】下地電極12と圧電体薄膜15との界面における核生成サイトの発生は、実施例1と同じく500°Cでの焼成後のSEM観察により観測され、最終アニールの後には圧電体薄膜15全体において配向した結晶化がエックス線回折により確認され、且つ強誘電体相を示すペロブスカイト型結晶であった。圧電体薄膜15内におけるニッケルの濃度分布は実施例2とほぼ同様であり、濃度勾配が急峻となる深さは1100nmから900nmの範囲内であった。

【0032】(実施例4) 実施例3と同じく、圧電体薄膜を形成する化学組成が、 $PbZrO_3 / PbTiO_3 / Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ となる材料を選択した。ゾル組成は、実施例3と同一とした。下地電極12上に形成するシードレイヤーには、ニッケルとニオブの複合化合物を採用した。シードレイヤーの厚みを5nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm

、35nm、40nmと段階的に形成し、各々のシードレイヤーの厚みに対する圧電体薄膜素子を各々製造した。但し、基板11の材質、下地電極12の電極構成、圧電体薄膜15の厚み、上電極17の材質、及び圧電体薄膜素子の製造工程は全て実施例1、2、3と同一とした。

【0033】この条件下で作成した、圧電体薄膜素子の比誘電率、圧電歪定数を調査したところ、その比誘電率は2000、圧電歪定数は170pC/Nと良好な結果を得た。下地電極12と圧電体薄膜15との密着性に関する信頼性は、前述したところの、インクジェット記録装置を用いた連続印字耐久試験及び熱衝撃試験にて調査した。その結果、印字品質は変化なく、従って本発明の圧電体薄膜素子は、信頼性を充分に備えていることが確認された。

【0034】下地電極12と圧電体薄膜15との界面における核生成サイトの発生は、実施例1と同じく500°Cでの焼成後のSEM観察により観測され、最終アニールの後には圧電体薄膜15全体において配向した結晶化がエックス線回折により確認され、且つ強誘電体相を示すペロブスカイト型結晶であった。圧電体薄膜15内におけるニッケルとニオブの濃度分布は実施例2、3とほぼ同様であり、濃度勾配が急峻となる深さは1100nmから900nmの範囲内であった。

【0035】(実施例5) 一般式 $Pb(AxBy)O_3$ 、( $x, y$ はモル比を表し、 $x+y=1$ )で表される第3成分の圧電材料として、式中のA、Bに以下の元素を採用し、前述実施例1、2、3、4、と同様の評価を試みた。製造された圧電体薄膜素子の特性、圧電体薄膜素子における下地電極と圧電体薄膜との密着性、更には得られた圧電体薄膜素子を用いたインクジェット記録装置の印字品質及び耐久性において、満足すべき結果を得た。評価した元素A及びBと、その組み合わせは以下の通り。

【0036】 $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Mn_{1/2}Te_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/2}Te_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Mg_{1/2}Te_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Fe_{1/2}Nd_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Cr_{1/2}Nd_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Cr_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 。

【0037】

【発明の効果】本発明は、下地電極上に形成される圧電体薄膜において、強誘電体相であるペロブスカイトの結晶性を示し、配向が均一である圧電体薄膜を得ることが出来るので、圧電体薄膜素子としての機能を充分に発揮

させることが出来る。また、下地電極と圧電体薄膜との密着性が得られ、充分な信頼性、或いは耐久性を有する圧電体薄膜素子を製造することが出来る。更に、このように製造した圧電体薄膜素子を用い、高精細な印字を可能とするインクジェット記録ヘッドを提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる基板上に下地電極を形成し、下地電極上には圧電体薄膜を形成した圧電体薄膜素子の略断面図、及び圧電体薄膜素子の製造工程である。

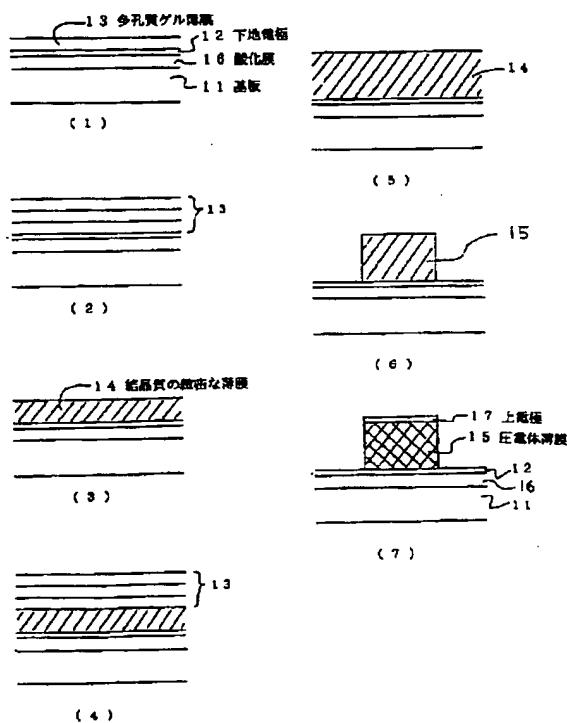
【図2】本発明の製造方法で作成した圧電体薄膜素子を用いた、インクジェット記録ヘッドを模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

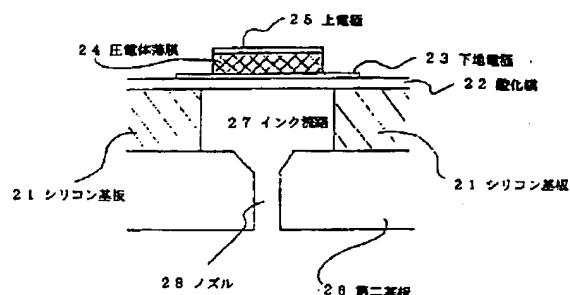
1 1 基板

- 1 2 下地電極
- 1 3 多孔質ゲル薄膜
- 1 4 結晶質の緻密な薄膜
- 1 5 圧電体薄膜
- 1 6 酸化膜
- 1 7 上電極
- 2 1 シリコン基板
- 2 2 酸化膜
- 2 3 下地電極
- 2 4 圧電体薄膜
- 2 5 上電極
- 2 6 第2基板
- 2 7 インク流路
- 2 8 ノズル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.6  
H 01 L 41/187  
41/24

識別記号 庁内整理番号

F I  
H 01 L 41/22

技術表示箇所

A

